PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2003220342 A

(43) Date of publication of application: 05.08.03

(51) Int. CI

B01J 35/04

B01D 53/94

B01J 29/068

F01N 3/02

F01N 3/08

F01N 3/24

F01N 3/28

// B01D 46/42

(21) Application number: 2002326900

(71) Applicant:

TOYOTA MOTOR CORP

(22) Date of filing: 02.10.95

(62) Division of application: 07255216

(72) inventor:

ARAKI YASUSHI MIZUNO TATSUJI

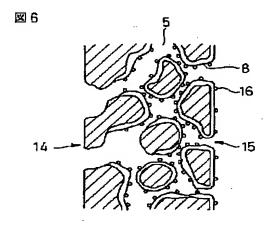
(54) FILTER FOR CLEANING EXHAUST GAS

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a wall-flow type filter for cleaning exhaust gas which can burn and remove particulates in the pores in a partition wall.

SOLUTION: The wall-flow type filter for cleaning exhaust gas has many cells formed in the exhaust gas flow direction. The cells are plugged alternately at the exhaust gas inlet end. The cells plugged at the inlet end are opened at the exhaust gas outlet end, and the cells opened at the inlet end are plugged at the outlet end. Pores having an average diameter of 25-40 µm are formed in the partition wall between the cells, and a catalyst (16) is carried in the pores.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2003-220342 (P2003-220342A)

最終頁に続く

(43)公開日 平成15年8月5日(2003.8.5)

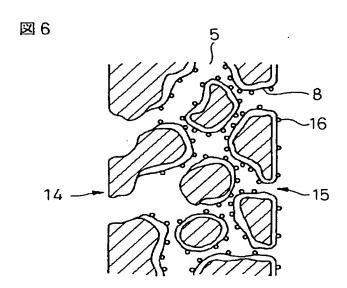
(51) Int.Cl.7		識別記号		FI				テーマコード(参考)				
B01J	35/04	301		В	0 1 J	35/04		3	0 1 E	3 G 0	9 0	
B01D	53/94					29/068		Z.	ABA	3 G 0	9 1	
B 0 1 J	29/068	ZAB		F	0 1 N	3/02		3	0 1 C	4 D 0	48	
F 0 1 N	3/02	3 0 1						3	2 1 A	4 D 0	58	
		3 2 1				3/08			Α	4G069		
			審查請求	有	請求項	夏の数 5	OL	(全	7 頁)	最終	頁に続く	
(21)出願番号		特顧2002-326900(P2002-	-326900)	(7	1)出願	人 00000	3207					
(62)分割の表示		特願平7-255216の分割		トヨタ自動車株式会社								
(22)出顧日		平成7年10月2日(1995.10						7町1番	抽			
				(7	2)発明報			• • •				
								トヨタ	可1番	地 トヨ	7夕自動	
							式会社内					
				(7	2)発明者	者 水野	達司					
				愛知県豊田市ト					マラマ コマ			
							式会社内					
				(74)代理人 100077517								
						弁理:	七 石田	敬	G 13:	名)		

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用フィルター

(57)【要約】

【課題】 隔壁内部の気孔内部でパーティキュレートを 燃焼除去できるウォールフロー型排ガス浄化用フィルターを提供する。

【解決手段】 排気流方向に形成された多数のセルを有し、排ガス入口端においてセルが1個おきに栓詰めされておりかつこの入口端で栓詰めされているセルは排ガス出口端では開放されており、入口端が開放されているセルは出口端では栓詰めされているウォールフロー型排ガス浄化用フィルターにおいて、前記セルの間の隔壁内部に平均径25~40μmの気孔が形成され、この気孔内に触媒(16)が担持されていることを特徴とするウォールフロー型排ガス浄化用フィルター。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 排気流方向に形成された多数のセルを有し、排ガス入口端においてセルが1個おきに栓詰めされておりかつとの入口端で栓詰めされているセルは排ガス出口端では開放されており、入口端が開放されているセルは出口端では栓詰めされているウォールフロー型排ガス浄化用フィルターにおいて、前記セルの間の隔壁内部に平均径25~40μmの気孔が形成され、との気孔内に触媒が担持されていることを特徴とするウォールフロー型排ガス浄化用フィルター。

【請求項2】 触媒担持用のコート層を、前記気孔内の 表面に形成させたことを特徴とする、請求項1記載のウ ォールフロー型排ガス浄化用フィルター。

【請求項3】 NO、の形で吸収したNO、成分を所定温度以上において放出するNO、吸収材を前記気孔内に担持させたことを特徴とする、請求項1又は2記載のウォールフロー型排ガス浄化用フィルター。

【請求項4】 吸着したHCを所定温度以上において放出するHC吸着材を、前記隔壁の厚み方向の排ガス入口側の気孔内もしくは排ガス入口側のセルの隔壁表面に被 20 覆させたことを特徴とする、請求項1又は2記載のウォールフロー型排ガス浄化用フィルター。

【請求項5】 酸化触媒を、排ガス出口側のセルの隔壁 表面に担持させたことを特徴とする、請求項1又は2記 載のウォールフロー型排ガス浄化用フィルター。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、排ガス浄化用フィルターに関する。さらに詳しく述べるならば、本発明は、ディーゼルエンジン等の排ガス中に含まれるパーティキュレートを捕集して処理するウォールフロー型排ガス浄化用フィルターにおいて、その隔壁内部の気孔表面に触媒を担持させ、気孔内部でパーティキュレートを燃焼、除去するウォールフロー型排ガス浄化用フィルターに関する。

[0002]

【従来の技術】ディーゼル排ガスによる環境汚染において問題となっているのはNOxとパーティキュレートである。このパーティキュレートとは、微粒子状物質の意であり、主として固体状炭素微粒子(SOOT)と有機溶媒可溶分(SOF)からなっている。このパーティキュレートの処理手段としては、現在、図1に示すようなウォールフロー型フィルター1が一般に用いられている。このフィルターは、多数のセル(貫通孔)の両端のうちの一方において交互にプラグ2で栓詰めが施されており、排ガスの入口端において栓詰めされているセル3は出口端では開放され、逆に入口端で開放されているセル4は出口端で栓詰めされている構造を有している。そしてこの互いに隣り会うセルの隔壁5には、排ガスは通過できるがパーティキュレートは通過できない程度の細50

孔が存在している(例えば特許文献1参照)。

【0003】とのような構造のフィルターに排ガスが流入すると、図1Bに示すように、入口端が開放されている排ガス入口側のセル4に流入した排ガス6は必ず隔壁5を通過するため、この排ガス入口側のセルの隔壁上でパーティキュレートはは集される。捕集されたパーディキュレートはヒータ加熱等により着火燃焼するか、又はフィルターに担持させた触媒の作用によって自己燃焼させることによって除去される。

1 【0004】パーティキュレートをフィルターに担持させた触媒の作用によって自己燃焼させる排ガス浄化用フィルターは、図2に示すように、従来はフィルター本体7のセルの内面上にコート層8を形成し、そのコート層8上に触媒9を担持させた構造であった(例えば特許文献2参照)。また、特許文献1に記載のように、排ガス入口側のセルの隔壁表面のみに触媒を担持させ、排ガス出口側のセルの隔壁表面には触媒を担持させないようにしたものもある。

[0005]

0 【特許文献1】特開昭59-211708号公報 (第1 ~3頁、第1図、第3図)

【特許文献2】特開平1-318715号公報(第1~3頁)

[0006]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、この提案されたフィルターでは、セルの隔壁表面においてパーティキュレートを触媒作用により燃焼させ処理しているが、この表面ではパーティキュレートの燃焼熱が放出しやすく、燃焼の継続性が悪い。そのため燃焼により除去されるパーティキュレートよりもセルに流入するパーティキュレートの方が多く、結局、隔壁表面上に堆積してしまう。この堆積したパーティキュレートは触媒と接触することができず、触媒作用による除去は不可能である。このように徐々にパーティキュレートが堆積することにより、排ガスの隔壁の通過をも阻害し、フィルターの圧損が増大して使用不能になってしまう。また、隔壁の表面にのみ触媒を担持させただけでは触媒量は十分ではなく、従って触媒作用も満足なものではなかった。【0007】

10 【課題を解決するための手段】上記問題点を解決するために1番目の発明によれば、排気流方向に形成された多数のセルを有し、排ガス入口端においてセルが1個おきに栓詰めされておりかつこの入口端で栓詰めされているセルは排ガス出口端では開放されており、入口端が開放されているセルは出口端では栓詰めされているウォールフロー型排ガス浄化用フィルターにおいて、前記セルの間の隔壁内部に平均径25~40μmの気孔が形成され、この気孔内に触媒が担持されている。

【0008】また、2番目の発明では、上記問題点を解決するために1番目の発明において、気孔内の表面に触

10

媒担持用のコート層を形成させている。

【0009】また、3番目の発明では、上記問題点を解決するために1番目又は2番目の発明において、NO。の形で吸収したNOx成分を所定温度以上において放出するNOx吸収材を前記気孔内に担持させている。

【0010】また、4番目の発明では、上記問題点を解決するために1番目又は2番目の発明において、吸着したHCを所定温度以上において放出するHC吸着材を、前記隔壁の厚み方向の排ガス入口側の気孔内もしくは排ガス入口側のセルの隔壁表面に被覆させている。

【0011】また、5番目の発明では、上記問題点を解決するために1番目又は2番目の発明において、酸化触媒を、排ガス出口側のセルの隔壁表面に担持させている。

【0012】1番目の発明では、フィルターの隔壁内の 気孔内表面に触媒が担持されており、気孔内に流入した バーティキュレートが気孔内において排ガス中のNO。 と触媒上で反応し燃焼する。フィルター材料は伝熱性が 低く、かつパーティキュレートの燃焼場を、気孔内というほぼ閉塞された空間内に設けているため、燃焼熱はこの気孔内にこもり、この気孔内にこもった熱はさらなる パーティキュレートの燃焼を促進する。このようにパーティキュレートの燃焼効率が高いため、セルの排ガス流入側の隔壁表面にパーティキュレートが堆積する前にパーティキュレートは気孔内に流入し、次々に燃焼除去されるため、パーティキュレートの堆積による圧損上昇という問題もない。

【0013】2番目の発明では、気孔内の表面触媒担持用のコート層を形成させておくことにより、気孔内の触媒担持量を増やすことができる。

【0014】3番目の発明では、NOx吸収材を担持させておくことにより、低温時においてはパーティキュレートの燃焼に寄与しないNOやNO、はこのNOx吸収材に吸収される。気孔内においてパーティキュレートの燃焼に伴い温度が上昇すると、この吸収されたNOやNO、はNO、として放出され、パーティキュレートと反応する確率が高くなり、パーティキュレートの燃焼性をより向上することができる。また、NOx吸収材をパーティキュレートの燃焼場である気孔内に担持させることにより、パーティキュレートの燃焼による昇温がNO、を促し、それが更にパーティキュレートの燃焼を加速させることになる。さらに、NOx吸収材の存在により、燃焼によって生成したNOのNO、への変化を促進することもできる。

【0015】4番目の発明では、HCは低温時においてHC吸着材に吸着され、パーティキュレートの燃焼による温度上昇により放出される。この放出されたHCは気孔内の触媒の作用によって燃焼し、気孔内の温度を上昇させるため、パーティキュレートの燃焼を促進する。フィルター上にHC吸着材を直接配置することにより、パ 50

ーティキュレートの燃焼による温度変化に従ったHCの 吸着放出作用を行わせることができる。

【0016】パーティキュレートを気孔内に流入させるために、触媒担持用のコート層を薄くせざるをえず、その結果、総触媒担持量が少なくなり、HCの酸化能が不足することがある。5番目の発明では、隔壁の排ガス出口側のセルの隔壁表面に酸化触媒を担持させておくことにより、この問題が解決される。さらに、パーティキュレートは排ガス出口側の気孔内に堆積するが、酸化触媒を排ガスの出口側のセルの隔壁表面に担持させるため、パーティキュレートの堆積によるHCと酸化触媒の接触確率の低下がなく、パーティキュレートの燃焼熱の伝熱によって触媒の活性を維持することができる。【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明を、その一実施例を 示す添付図面を参照して説明する。本発明のウォールフ ロー型排ガスフィルターは、以下のようにして製造され る。まず、図3に示すようなコーティング装置を用い て、フィルターに触媒担持用のコート層を形成する。図 3において、1はウォールフロー型フィルターであり、 細孔容積0.58~0.65cc/q、気孔平均径25~35μm のコー ジェライトを用いた。本発明においては、このウォール フロー型フィルターとしては、例えば自動車等における ような高温の排ガスを濾過するものであり、このフィル ターを形成する材料としてはこの高温の排ガスに耐える 耐熱性を有する従来より使用されているものを使用する ことができる。その例として、上記のコージェライトの 他に、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、シリ カーアルミナ、アルミナージルコニア、アルミナーチタ 30 ニア、シリカーチタニア、シリカージルコニア、チタニ アージルコニア、ムライト等のセラミックスが挙げられ

【0018】このフィルターの形状と大きさはその用途 ・目的等に応じて種々のものを調製し用いることができ る。ウォールフロー型フィルターは排ガスの流通方向に 多数のセルを有し、このセルとセルの間の隔壁には図4 に示すような排ガスが通過できる程度の微小な気孔が多 数存在している。従来使用されているウォールフロー型 フィルターでは、排ガス入口側のセルの隔壁上14にお 40 いてパーティキュレートを濾過していたため、気孔はパ ーティキュレートが通過できない程度の大きさにされて いた。本発明においては、この気孔内にパーティキュレ ートを導入し、この気孔内でパーティキュレートの燃焼 場を提供するものである。従って、気孔の大きさは、バ ーティキュレートが流入できる程度の大きさにする。具 体的には、パーティキュレートの平均粒径は10~30nmで あり、またパーティキュレートは通常直鎖状につながっ ているため、気孔の大きさはこれより大きくすることが 好ましく、望ましくは25~40μm 程度である。また、気 孔は互いに細い通路を介してつながっているため、気孔

の大きさはかなり大きくてもこの通路においてトラップ され、隔壁を通過することはほとんどない。さらに、パ ーティキュレートをより多く気孔内に入れるため、排ガ スの入口側の気孔の大きさを大きく、そして排ガスの出 口側の気孔の大きさを小さくすることがより好ましい。 【0019】上記のような十分な大きさの気孔を確保す るため、コート層は薄く形成することが必要とされる。 そのため、コート層の形成は以下のようにして行う。ま ず、ウォールフロー型フィルター1の排ガス出口端10 のみにおいてプラグ2によりセルに交互に栓詰めを施 す。そして図3に示すように、この栓詰めを施した排ガ ス出口端10が鉛直方向の上側となるようにしてフィル ターを設置し、排ガス出口端10のうち栓詰めの施され ていないセルからコーティング液11を流し込む。コー ティング液11としては、粘度100cps以下のアルミナを 用いた。このコーティング液としては、このアルミナ以 外に、触媒担持用に一般的に用いられている、多孔質で かつ表面積の大きなもの、例えばシリカ、チタニア、チ タニアーアルミナ、チタニアーシリカ等のセラミックス の溶液を使用することができる。

【0020】セルの排ガス入口端12には栓詰めが施さ れていないため、多くのコーティング液はセルの下方端 から流れ出る。しかしながら、図5に示すように、セル の隔壁に沿って流れ落ちるコーティング液11は毛細管 現象によって隔壁の厚み方向の排ガス出口側 15 から排 ガス入口側14に向かって隔壁5に浸透し、隔壁内の気 孔表面を覆いコート層8を形成する。 このようなコート 層8の形成においては、フィルターの気孔の大きさ、コ ーティング液の比重、固体含量、粘度等により実施条件 は異なるが、いずれにしてもこれらの条件を適宜調節す ることにより、毛細管現象により気孔内にコーティング 液が浸透するようにすればよい。ただし、コート層が排 ガスの通過を妨げかつパーティキュレートの侵入を妨げ るほどに気孔を詰まらせないようにすることが必要であ る。また、図3に示すように、コーティング液の浸透を 促進するため、ポンプ(図示せず)を用いて13よりコ ーティング液を吸引してもよい。

【0021】とのコート方法を用いることにより、排ガスの出口側からコーティング液11を隔壁に浸透させてコート層を形成するため、隔壁内の排ガス出口側の気孔のコート層の厚さを排ガス入口側の気孔のコート層の厚さよりも厚くすることが容易であり、結果として隔壁内の排ガス出口側の気孔の大きさを排ガス入口側の気孔の大きさよりも小さくすることが容易にできる。すなわち、パーティキュレートの気孔への流入を容易にし、かつパーティキュレートの通過を防ぐことができる。また、気孔全体を均一にコート層で覆うこともできる。さらに、隔壁の排ガス出口側からコーティング液を浸透させてコート層を形成するため、隔壁内の排ガス入口側の気孔をコート層で詰まらせてしまうことを容易に防ぐこ

とができる。

【0022】 こうしてコート層を形成した後、フィルター1を装置から取り外し、排ガス入口端において、排ガス出口端が栓詰めの施されていないセルに栓詰めを施す。次いで常法により乾燥、焼成を行う。

6

【0023】こうしてウォールフロー型フィルターの隔壁内の気孔の表面上に均一にコート層を形成した後、触媒を担持させると、気孔の表面上に触媒を担持させることができる。触媒としては、通常使用されている貴金の人ができる。触媒の担持は、常法により行うことができ、例えば、触媒を含むスラリーに含浸し、乾燥・焼成することよってによって行われる。この触媒の担持において、上記のコート層を形成したフィルターの排ガス入口端から触媒を含むスラリーを流し込んで行うことが好ましい。図5に示すように、フィルターの排ガス入口側14にはコート層8はほとんど形成されておらず、従ってこの排ガス入口側14から触媒を含むスラリーを浸透させると、排ガス入口側付近にはほとんど触媒は担持されず、その多くは気孔内に担持されることになるからである。

【0024】触媒担持用のコート層を気孔内において均一にすれば、触媒も気孔内に均一に担持させることができる。また、このコート層を隔壁内の排ガス入口側よりも排ガス出口側を多くすることにより、図6に示すように、結果として触媒16の担持量も排ガス入口側よりも排ガス出口側において多くすることができる。このようなフィルターでは、コート量の差により出口側の平均気孔径が入口側のそれより小さくなっており、気孔径の小さくなっている部分でパーティキュレートの閉塞を開始するが、この部分は触媒の比率が高くなっており、パーティキュレートの部分閉塞と燃焼を繰り返すことにより、閉塞にいたる前の低圧損状態を維持しながらフィルターの使用が可能となる。

【0025】こうして触媒を担持させた後、NOx吸収材を気孔内のコート層上に担持させてもよい。NOx吸収材とは、250℃程度の低温では、NO及びNO₂を吸収すが、高温になれば、350℃をピークとしてNO₂を放出するものをいい、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属を使用することができ、これらのうち、Na、Li等が好ましいものである。NO及びNO₂は低温においてはパーティキュレートの燃焼には関与しないが、高温、例えば 400℃以上になると下記式に示されるような、フィルター上のパーティキュレートの燃焼がさかんになる。

NO + 1/2O, \rightarrow NO, NO, + C \rightarrow NO + CO χ ttNO + CO,

従って、気孔内にNOx吸収材を配置することにより、 NOxがパーティキュレートの燃焼に関与する高温時に 7

おいて、気孔内の局所的なパーティキュレートの燃焼による燃焼熱によって必要なタイミングでNO₂が放出され、パーティキュレートの燃焼がさらに促進される。 【0026】排ガス中にはHCが含まれるが、触媒作用により下式

 $HC + O_1 \rightarrow CO_2 + H_1O_2$ で表されるようにHCも燃焼し、このHC燃焼時に発生 する熱がパーティキュレートの燃焼に利用することが知 られている。そこで、図7に示すように、パーティキュ レートが燃焼しない低温においてはHCを吸着し、高温 になった際にHCを放出するHC吸着材を隔壁の排ガス 入口側の気孔内もしくはセルの隔壁表面にコートする と、パーティキュレートの燃焼による昇温によって吸着 されていたHCの脱離が促進され、この脱離したHCが 気孔内に入り、パーティキュレート近傍において燃焼 し、さらにパーティキュレートの燃焼を促進することに なる。このHC吸着材としては、ゼオライト、モルデナ イト、セピライト等が例示される。また、このHC吸着 材を気孔の出口側ではなく、気孔の排ガス入口側に配置 させるのは放出したHCが燃焼せずに下流に流出するの を抑え、気孔内での燃焼をより確実なものとするためで ある。

【0027】本発明の排ガス浄化用フィルターは、気孔内にパーティキュレートを導入し、この気孔内でパーティキュレートを燃焼させるものである。従って、触媒担持用のコート層が気孔を閉塞させないことが必要である。このため、隔壁の表面上にコート層を形成して触媒を担持させる従来のフィルターと比較して、コート層の厚さを薄くせざるをえない。例えば、従来のフィルターでは、コート量は65g/1程度であるが、本願発明では、コート量は33g/1程度である。このようにコート量が少ない場合には、担持させる触媒の総量が少なくなり、その結果、排ガス中のHCを十分酸化できず、HC浄化能が低下することがある。このような問題を解決するため、パーティキュレートの燃焼場とは別に酸化触媒を担持させることが好ましい。

【0028】しかしながら、酸化触媒を担持させるとサルフェートが発生するという問題が新たに生ずる。しかしながら、このHCの酸化は、SO1の酸化に比べて比較的速いため、フィルターを通過する排ガスのSV(空 40間速度)を適切に選択することにより、サルフェートの生成を抑制し、かつHCの浄化を可能にすることができる。我々の実験によればこの空間速度は15万/hr以上で

あり、従ってこの空間速度を実現する長さしたけフィルターの下流から酸化触媒を担持させれば上記目的、すなわちサルフェートの生成を抑制し、かつHCの浄化を可能にすることができる。

[0029]

【発明の効果】本発明の排ガス浄化用フィルターでは、フィルターの隔壁内の気孔の表面上に均一に触媒が担持されており、この気孔内においてパーティキュレートを燃焼させ除去することにより、効率的にパーティキュレートを処理することができ、パーティキュレートの堆積によるフィルターの圧損上昇もほとんどない。

【図面の簡単な説明】

【図1】ウォールフロー型フィルターの構造を示す模式 図であり、Aはフィルターの正面図であり、Bはガス流 入方向の断面図である。

【図2】図1における1部の拡大図である。

【図3】ウォールフロー型フィルターの気孔内に触媒担 持用のコート層を形成するための装置を示す断面図である。

20 【図4】ウォールフロー型フィルターの隔壁の断面を示す模式図である。

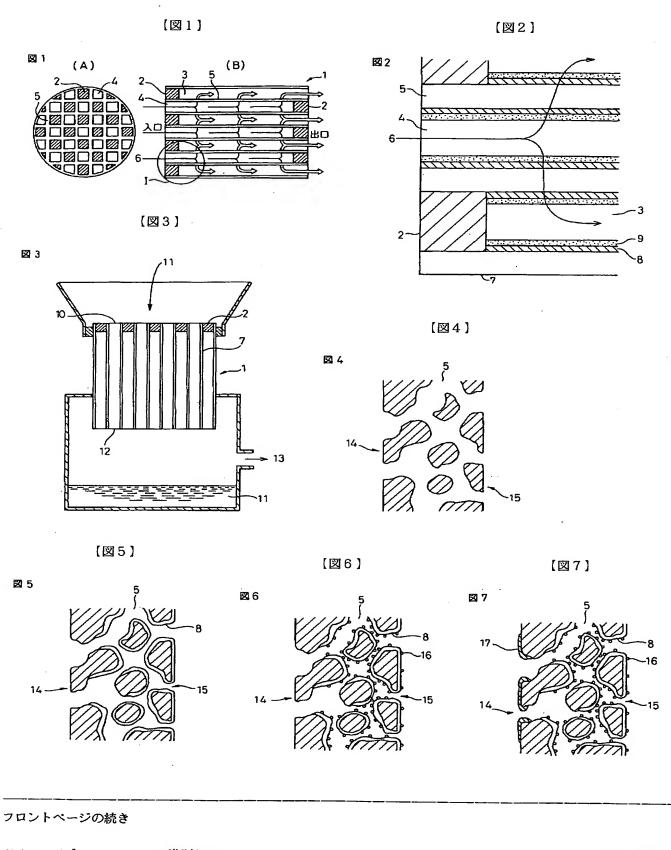
【図5】触媒担持用のコート層を形成したウォールフロー型フィルターの隔壁の断面を示す模式図である。

【図6】気孔内に触媒を担持させたウォールフロー型フィルターの隔壁の断面を示す模式図である。

【図7】HC吸着材を配置した、気孔内に触媒を有する ウォールフロー型フィルターの隔壁の断面を示す模式図 である。

【符号の説明】

- 30 1…ウォールフロー型フィルター
 - 2…プラグ
 - 3…排ガス出口側セル
 - 4…排ガス入口側セル
 - 5…隔壁
 - 6…排ガス流れ
 - 7…フィルター本体
 - 8…コート層
 - 9…触媒層
 - 11…コーティング液
 - 14…排ガス入口側
 - 15…排ガス出口側
 - 16…触媒
 - 17…HC吸着材



(51)Int.Cl.⁷ 識別記号 FΙ テーマコード(参考) F 0 1 N 3/08 F 0 1 N 3/24 E 3/24 3/28 3 0 1 C

3/28 3 0 1

301P 301Q

301S

B 0 1 D 46/42

46/42 B 53/36 1 0 4 B

104A

// B 0 1 D 46/42

Fターム(参考) 3G090 AA03 BA01 CA05

3G091 AA02 AA18 AA28 AB02 AB06

AB10 AB13 BA00 BA07 BA14

BA15 BA19 BA38 BA39 FB10

GA06 GA18 GA20 GA24 GB01X

GB02Y GB03Y GB05W GB06W

GB07W GB09Y GB10X GB17X

HA14

4D048 AA06 AA13 AA14 AA18 AB01

ABO5 BAO3X BA10X BA11X

BA12Y BA30X BA31X BA33X

BA41X BB02 BB14 BB17

EA04

4D058 JA32 JB06 MA44 SA08 TA02

4G069 AA03 AA08 BA01A BA01B

BAO7A BAO7B BA10A BA13A

BA13B BB02A BB02B BC69A

BC71A BC71B BC72A BC72B

BC75A BC75B CA02 CA03

CA07 CA08 CA13 CA15 CA18

EA19 EA25 EA27 EC17X

EC17Y EE01 FA06 ZA06A